

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **55-161895**

(43)Date of publication of application : **16.12.1980**

(51)Int.Cl.

C10M 3/40

C10M 3/12

C10M 3/22

C10M 3/28

(21)Application number : **54-068890**

(71)Applicant : **HITACHI LTD**

(22)Date of filing : **04.06.1979**

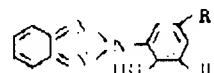
(72)Inventor : **HONMA KICHIJI
SHOJI SABURO
KOMATSUZAKI SHIGEKI
ITO TADASHI
KISHI ATSUO**

(54) REFRIGERATOR OIL COMPOSITION

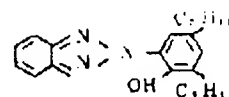
(57)Abstract:

PURPOSE: Titled composition which is highly viscous and stable to a flon solvent, and which is useful for use in cooling compressors for car air conditioners, including a synthetic lubricating oil base oil, a tris(alkylphenyl) phosphate and a benzotriazole derivative.

CONSTITUTION: Titled composition is obtained by mixing (a) at least one synthetic lubricating oil base oil selected from the group consisting of a polyalkylene glycol, polyisobutene and an α -olefin, with (b) 0.2W0.5wt%, based on the base oil, of a tris(alkylphenyl) phosphate and 0.02W1wt%, based on the base oil, of a benzotriazole derivative represented by formula I, wherein R and R' are both alkyls or one of them is an H atom, such as a compound represented by formula II.



I



II

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—161895

⑤ Int. Cl.³C 10 M 3/40
3/12
3/22
3/28

識別記号

庁内整理番号

2115—4H
2115—4H
2115—4H
2115—4H

④ 公開 昭和55年(1980)12月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 冷凍機油組成物

① 特 願 昭54—68890

② 出 願 昭54(1979)6月4日

③ 発 明 者 本間吉治

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

④ 発 明 者 庄司三良

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑤ 発 明 者 小松崎茂樹

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

⑥ 発 明 者 伊藤 廉

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発 明 者 岸敦夫

勝田市大字高場2520番地株式会
社日立製作所佐和工場内

⑧ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

⑨ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

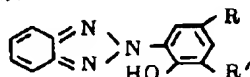
発明の名称 冷凍機油組成物

特許請求の範囲

1. (a) ポリアルキレングリコール、ポリインブテンおよびポリローオレフィンからなる群から選ばれた少なくとも1種の合成潤滑油基油と、該基油量を基準にして、

(b) トリス(アルキルフェニル)ホスファイト 0.2~0.5重量%、および

(c) 一般式



(式中RとR'はともにアルキル基であるかもしくはその一方が水素原子である)

で示されるベンゾトリアゾール誘導体

0.02~1重量%

を含有してなる冷凍機油組成物。

2. 基油が100℃において80~200℃Sの粘度を有する合成潤滑油である特許請求の範囲第1項記載の冷凍機油組成物。

(1)

発明の詳細な説明

本発明は、カーエアコン用のスクリュー形冷凍圧縮機に適當な高粘性でしかもフロン殺菌に對し安定な冷凍機油組成物に関する。

自動車の著しい普及に伴い快適な運転と居住環境をめざして、空調装置の必要性が高まつており、オールシーズンの空調、小型車の空調などが進められている。この場合、小形軽量、高性能の冷凍圧縮機が必要となり、その目的にそつために、例えば2本の大きく振れたスクリューの回転によつて、冷媒であるフロンガスを圧縮する方式のスクリュー圧縮機が出現している。

このスクリュー圧縮機では、ロータおよびケーシング間隙のシール、および軸受部等の潤滑冷却のために油噴射が行われている。カーエアコン用圧縮機は、自動車のエンジンがアイドリング状態にあるときには800 r.p.m. 程度の低速で使用されることになるので、一般のスクリュー圧縮機よりもかなり高粘性の油、例えば100℃における粘度100 cS程度の冷凍機油が必要になる。

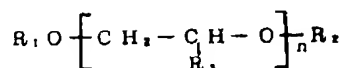
(2)

このような高粘度油を従来の鉱油系潤滑油から求めることは困難であり、重合度を調整することによつて所望の粘度をもつよう合成できるポリナールキレングリコール、ポリイソブテン、あるいはポリα-オレフィンなどの合成潤滑油の適用が好ましいと考えられる。

しかし、前述のようにスクリー形圧縮機では、一定割合で供給される油がフロン冷媒とともに高圧室に吐出され、高温に曝される時間が長いので、その冷凍油には、レンプロ形圧縮機におけるよりも高い安定性が要求される。これに対し、前記の合成潤滑油にあつても、100℃における粘度100cS程度の高粘性油になると精製度を高めることが技術的にむずかしく、冷媒と反応しやすい不純物を十分に除去することができない。そのため、それらのフロンに対する安定性は悪く、そのまゝでは実用することはできなかった。

本発明者は、粘性と耐フロン性との要求を満たす冷凍機油を開発すべく、合成潤滑油を基油として種々検討を重ねた結果、本発明によつて、

(3)



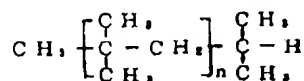
(式中の R_1 、 R_2 および R_2 は水素原子またはアルキル基である。)

で表わされる合成潤滑油である。なかでも、平均分子量2000~3300程度であつて、その大部分が式

$$CH_3O\left[CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-O\right]_nH$$

で表わされるような主鎖の一端がアルキルエーテル化されたポリプロピレングリコールからなる合成潤滑油が特に好ましい。

本発明においては、またポリイソブテンが使用でき、特に平均分子量700~900程度であつて、大部分が式



で表わされる末端の飽和されている重合油が好ましい。

また、ポリα-オレフィンは、長鎖α-オレフィンの重合によつて得られる合成

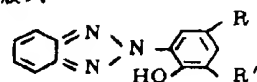
(5)

カーエアコン用スクリー形冷凍機に適した潤滑油を提供するものである。その要点は、

(a) ポリアルキレングリコール、ポリイソブテンおよびポリα-オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも1種の合成潤滑油系油と、該基油量を基準にして、

(b) トリス(アルキルフエニル)ホスファイト 0.2~0.5重量%、および

(c) 一般式



(式中のRとR'はともにアルキル基であるかもしくはその一方が水素原子である)

で示されるベンゾトリアゾール誘導体

0.02~1重量%

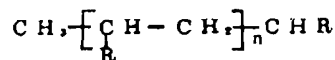
を含有してなることである。

本発明において用いられる基油のうち、

ポリアルキレングリコールは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどを重合させて得られ、一般式

(4)

潤滑油であつて、大部分が一般式



(式中のRは炭素原子数4~12のアルキル基である)で表わされる平均分子量1600~2200程度の重合油が好ましい。

本発明においては、スクリー形圧縮機でのロータおよびケーシング間等の隙間のシール性能からみて、合成潤滑油の粘度が100℃において80~200cSの範囲にあることが好ましく、上述したそれぞれの潤滑油の平均分子量は、この範囲に対応するものである。

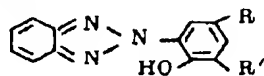
本発明においては、前記の基油の耐フロン性を高める安定剤として、トリス(アルキルフエニル)ホスファイトおよびベンゾトリアゾール誘導体が含有される。

トリス(アルキルフエニル)ホスファイトは、冷媒から生ずる塩素を捕捉するもので、それに含まれるアルキル基の大きさは耐フロン性向上の面から特に制限を受けることはないが、基油への良

(6)

好な溶解性を確保するためには該アルキル基の炭素原子数は20以下であることが望ましい。特に好ましいホスファイトは、トリス(ノニルフェニル)ホスファイトである。このホスファイト類は、基油の重量を基準にして0.2~0.5重量%配合され、これより多く加えることは析出するおそれがあるので好ましくない。

一方、一般式



(式中のRとR'はともにアルキル基であるか、もしくはその一方が水素原子である)

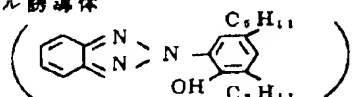
で示されるベンゾトリアゾール誘導体は、高粘度のポリアルキレングリコール、ポリイソブテン、ポリα-オレフィンに、所望の濃度で溶解し得る範囲内であればそのアルキル基の大きさは特に制限されない。通常は炭素原子数がそれぞれ4~8のアルキル基をもつ誘導体が好ましい。この誘導体は、基油重量を基準にして0.02~1重量%添加される。この範囲より少量では耐フロン性に及

(7)

(SK-3)および厚さ0.1mm、幅4mm、長さ30mmの銅板を封入したものを200℃で加熱したときの油の着色傾向、並びにフロンR-12の分解生成物であるCO₂量を測定した。CO₂量(mg)の測定は、JISC2321に規定された油中の無機塩化物測定法に準拠し、AgNO₃溶液で滴定する方法で行った。

実施例1

粘度の異なるポリプロピレングリコール(日本油脂社製品)、ポリイソブテン(日油化学社製品)並びにポリα-オレフィン(ライオン油脂社製品)にそれぞれ、0.5重量%のトリス(ノニルフェニル)ホスファイト、さらに0.1重量%のベンゾトリアゾール誘導体



を添加し、これらの油をスクリープ圧縮機に充てんし、回転数800r.p.m.におけるフロンR-12の圧縮性能を調べた。結果を第1表に示す。

各油共に100℃における粘度が、80cSよ

(9)

ぼす効果は僅少にすぎ、多量になるとその一部が沈殿析出するおそれがある。

上述のトリス(アルキルフェニル)ホスファイト並びにベンゾトリアゾール誘導体に加えて、本発明の冷凍機油組成物は、通常用いられる添加剤を含有してよい。それらの添加剤としては例えばシリコーン重合体のような消泡剤、ジブチルパークレゾールのような酸化防止剤、およびトリクレシルホスフェートなどのような極圧添加剤が挙げられる。

次に実施例に基づいて本発明による効果を具体的に説明する。それらにおいて本発明の対象となる冷凍機油組成物の性能を確認するために、スクリープ圧縮機によるフロンガスの圧縮性能並びに耐フロン性の評価を行った。

耐フロン性の評価は、冷凍機油のための標準的な方法であるシールドチューブテストによった。すなわち内径6mm、厚さ3mmのガラス管に0.5mlの油と0.5mlのフロンR-12(CCl₂F₂)、更に触媒として直径2mm、長さ30mmの銅線

(8)

り高い場合に圧縮性能として良好な結果が得られ実用しうることがわかった。ただし、100℃における粘度が200cS以上になると摩擦抵抗が増大するので好ましくない。

また、15時間の連続運転で、いずれの油にも変色は認められなかった。これに対し比較のために実施した100℃における粘度が100cSのポリプロピレングリ

(10)

第 1 表

油 種	100℃における粘度 (cS)	圧縮性能
ポリプロピレングリコール	56	やゝ不良
	100	良好
	170	、
ポリイソブテン	45	不良
	119	良好
	233	摩擦抵抗やゝ大
ポリ α -オレフィン	48	不良
	86	良好
	128	、

コール単独について、同様の運転を行つたところ、15時間の運転で油は黄褐色を呈していた。

実施例 2

100℃における粘度が100cSのポリプロピレングリコール(日本油脂社製品)にトリス(ノニルフェニル)ホスファイトとベンゾトリアゾール誘導体を添加した系をフロンR-12と共存させて200℃で500時間のシールドチューブテストを実施した。結果を第2表に示す。

トリス(ノニルフェニル)ホスファイトのみの添加でもその量が0.2重量%以上であれば、無添加に比較して油の着色が抑制され、CL⁻量も少なくなり、耐フロン性は向上するが、ベンゾトリアゾール誘導体をも含む実施例がそれより一歩とすぐれている。

実施例 3

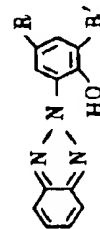
100℃における粘度が119cSのポリイソブテン(日油化学社製ポリビス5SH)、並びに86cSのポリ α -オレフィン(ライオン油脂社製品)に0.5重量%のト

(11)

(12)

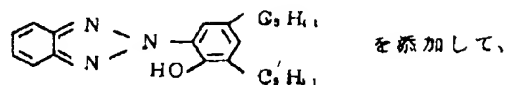
第 2 表

No	添 加 剤 (重量%)		テスト後の油の性状	
	トリス(ノニルフェニル)ホスファイト	ベンゾトリアゾール誘導体* R, R'	外 観	CL ⁻ 量 (mg)
1	0.5	CH ₃ , H (0.1)	淡黄色	0.01
2	、	CH ₃ , CH ₃ (0.1)	、	0.01
3	、	C ₆ H ₅ , C ₆ H ₅ (0.1)	、	0.01
4	、	C ₆ H ₁₁ , C ₆ H ₁₁ (0.01)	黄色	0.10
5	、	、 (0.02)	淡黄色	0.03
6	、	、 (0.05)	、	0.01
7	0.1	、 (0.1)	黄色	0.08
8	0.2	、 (、)	淡黄色	0.01
9	0.5	、 (、)	、	0.01
10	1	、 (、)	、	0.01
11	0.5	、 (0.5)	(析出物生成)	0.01
12	、	、 (1)	、	0.02
13	、	C ₆ H ₁₇ , C ₆ H ₁₇ (0.1)	黄色	0.04
比	、	—	黄褐色	0.9
較	—	C ₆ H ₁₁ , C ₆ H ₁₁ (0.1)	黒色	35
例	—	—	黒色, 固化	99



*

リス（ノニルフエニル）ホスファイトとベンゾ
トリアゾール誘導体として0.1重量%の



を添加して、

実施例2と同様にフロンR-12共存下でのシー
ルドチューブテストを実施した。結果を第3表に
示す。

ポリイソブテン、ポリα-オレフィン共に、ト
リス（ノニルフエニル）ホスファイトとベンゾ
トリアゾール誘導体を併用することにより耐フロ
ン性が著しく向上することが認められた。

なお従来から、レシプロ形圧縮機の冷凍機油と
して広く用いられている精製ナフロン系鉱油
（100℃における粘度8cS）の耐フロトン性を
比較例として第3表に併記した。本発明の合成機
油を基油としこれにトリス（ノニルフエニル）
ホスファイトとベンゾトリアゾール誘導体を併用
添加した冷凍機油組成物の耐フロトン性は、ナフテ
ン系鉱油よりもかなりすぐれていることがわかる。

(14)

これらの結果から分るように、本発明の冷凍機
油組成物は、スクリー形圧縮機の寿命延長をも
たらすことは明白である。

(15)

表 3

油 種	添 加 剤 (重量%)		テスト後の油の性状	
	トリス（ノニルフエニル） ホスファイト	ベンゾトリアゾール 誘導体	外 観	CL-量 (mg)
ポリイソブテン	0.5	0.1	淡黄色	0.06
	—	—	黄色	25
	—	—	赤褐色	27
ポリα-オレフィン	0.5	0.1	淡黄色	0.01
	0.5	—	黄色	0.5
	—	—	褐色	13
ナフテン系鉱油（市販の冷凍機油）			赤褐色	18

(16)